

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-012896

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 10-173263

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 19.06.1998

(72)Inventor : TERAJIMA KAZUTAKA
UDAGAWA TAKASHI

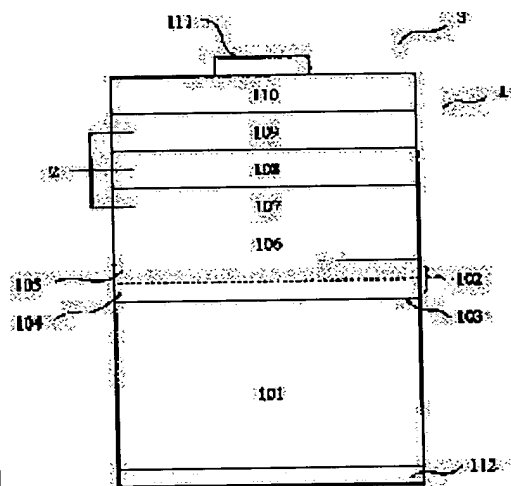
(54) GROUP III NITRIDE SEMICONDUCTOR ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a base laminate layer by constituting a III-V compd. semiconductor single crystal substrate from GaAs, a buffer layer on the substrate surface from specified B phosphide-based III-V compd.

semiconductor single crystal and a III compd. semiconductor crystal layer making a junction with the buffer layer from specified BP nitride ternary mixed crystal.

SOLUTION: On a BP-based buffer layer 102, a III compd. semiconductor crystal layer advantageously acting to make the lattice-matching with an Al nitride Ga-In mixed crystal ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$: $0 \leq x, y, z \leq 1, x+y+z=1$) is bonded and constituted from a BP nitride ternary mixed crystal 106 ($\text{BP}_{1-x}\text{N}_x$: $0 < x < 1$), because $\text{BP}_{1-x}\text{N}_x$ can be lattice matching the $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ mixed crystal. A base laminate layer system composed of a bond structure of the BP-based buffer layer 102 and $\text{BP}_{1-x}\text{N}_x$ 106 which can lattice match the BP-based buffer layer 102 with the $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-12896

(P 2000-12896 A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000. 1. 14)

(51) Int. Cl.⁷

H 0 1 L 33/00

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

ターマコード (参考)

C 5F041

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-173263

(22) 出願日 平成10年6月19日 (1998. 6. 19)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 寺嶋 一高

神奈川県海老名市中野206番地3

(72) 発明者 宇田川 隆

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電

工株式会社総合研究所秩父研究室内

(74) 代理人 100094237

弁理士 矢口 平

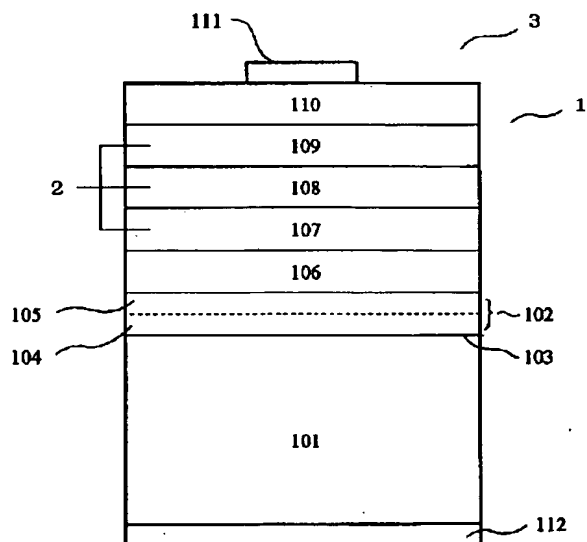
F ターム (参考) 5F041 AA40 CA34 CA35 CA40

(54) 【発明の名称】 III 族窒化物半導体素子

(57) 【要約】

【課題】 GaAs を基板として、連続性と結晶性に優れる立方晶のIII 族窒化物半導体結晶層からなる発光部を構成して発光特性に優れたIII 族窒化物半導体発光素子を得る。

【解決手段】 GaAs 基板上にBP系材料からなる低温緩衝層を設ける。低温緩衝層上にはBPN混晶またはBASN混晶からなる接合層を設ける。この積層系を下地として結晶性に優れたIII 族窒化物半導体結晶層からなる発光部を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 III-V族化合物半導体単結晶基板と、
該基板の表面に設けた緩衝層と、該緩衝層に接合するIII族窒化物半導体結晶層とを備えた積層構造体から構成されるIII族窒化物半導体素子に於いて、

III-V族化合物半導体単結晶基板が砒化ガリウム（化学式： $GaAs$ ）からなり、

該基板の表面に設けられた緩衝層が、リン化硼素多量体結晶（ B_iP_j ： $i>1$ 、 $j\geq 1$ ）の含有率を5%以下とするリン化硼素（BP）系III-V族化合物半導体結晶から構成され、

該緩衝層と接合をなすIII族窒化物半導体結晶層が、窒化リン化硼素3元混晶（ $BP_{1-x}N_x$ ： $0<X<1$ ）または窒化砒化硼素3元混晶（ $BA_{1-y}N_y$ ： $0<Y<1$ ）から構成されることを特徴とするIII族窒化物半導体素子。

【請求項2】 上記緩衝層が、リン化硼素・インジウム混晶（ B_uIn_wP ： $0<U<0.32$ 、 $U+W=1$ ）から構成されることを特徴とする請求項1に記載のIII族窒化物半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、立方晶のIII族窒化物半導体結晶からなる積層構造体から、III族窒化物半導体素子を構成するための技術に関する。特に、連続性のある立方晶のIII族窒化物半導体結晶層をもたらしに好適な緩衝層を備えた積層構造体からIII族窒化物半導体素子を構成する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にIII族窒化物半導体素子と称されるデバイス（device）には、青色などの短波長可視光発光ダイオード（英略称：LED）やレーザダイオード（英略称：LD）などの発光素子がある（Mat. Res. Soc. Symp. Proc.、Vol. 449（1997）、509～518頁参照）。また、例えば、ショットキ（Schottky）接合電界効果型トランジスタ（英略称：MESFET）などの電子デバイスがある（Proc. OF THE TOPICAL WORKSHOP ON III-V NITRIDE S（21～23. Sept. 1995）（PERGAMON PRESS）、97～100頁参照）。

【0003】バルク（bulk）デバイスではなく、薄膜デバイスの範疇に属するこれらのIII族窒化物半導体素子は、組成式 $Al_xGa_bIn_cM_{1-z}N_z$ （ $0\leq A, B, C\leq 1$ 、 $A+B+C=1$ 、 $0<Z\leq 1$ 、記号Mは窒素以外の第V族元素を表す。）で表記される結晶からなる層を備えた積層構造体を材料として構成されている。例えば、電界効果型トランジスタ（英略称：FET）は、窒化アルミニウム・ガリウム混晶（ Al_xGa_bN ： $0\leq A\leq 1$ 、 $A+B=1$ ）を活性層（チャネル

層）として備えた積層構造体から構成されている。また、短波長可視LEDやLDは、窒化ガリウム・インジウム混晶（ Ga_bIn_cN ： $0\leq B\leq 1$ 、 $B+C=1$ ）を発光層（活性層）として備えた積層構造体から構成されている。

【0004】実用に至っているIII族窒化物半導体デバイス用途の従来の積層構造体は、サファイア（ $\alpha-Al_2O_3$ 単結晶）や炭化珪素（ $6H-SiC$ ）等の絶縁性の六方晶の単結晶を基板として構成されるのが通例である。しかし例えば、サファイア基板とIII族窒化物半導体である窒化ガリウム（ GaN ）との格子のミスマッチ（mismatch）度は、配向性を考慮しても13.8%の大きさに達する（「日本結晶成長学会誌」、Vol. 15, No. 3&4（1988）、74～82頁参照）。このため、この格子ミスマッチを緩和するために、サファイア基板表面上に緩衝層を配置するのが、従来から一般的となっている（特開平2-229476号公報明細書参照）。緩衝層は、 Al_xGa_bN （ $0\leq A\leq 1$ 、 $A+B=1$ ）混晶から構成するのが一般的な従来技術である（①特開平2-229476号及び②特開平4-297023号公報明細書参照）。また緩衝層は、実用上約400℃～約600℃と比較的低温で成膜されるため、低温緩衝層と呼ばれている（赤崎 勇編著、「III-V族化合物半導体」（1994年5月20日初版、（株）培風館発行）、334頁参照）。

【0005】しかし、サファイア或いは六方晶の炭化珪素（ $6H-SiC$ ）を基板とした従来の積層構造体には、III族窒化物半導体素子を構成する上で幾多の問題点がある。例えば、（1）基板が明瞭な劈開性を呈しないことに因る、平滑な鏡面のレーザ光共振面の形成の問題である。また、（2）電気的な絶縁性に因るオーミック電極の配置場所が制約を被ることである（Electron. Lett.、33（23）（1997）、1986～1987頁参照）。また、ウルツ鉱（wurtzite）型の六方晶の低温緩衝層（特開平2-229476号公報明細書参照）に積層される六方晶のIII族窒化物半導体結晶層からなる積層構造体では、ピエゾ（piezo）効果（圧電効果）が発現する。FETなどのキャリア（特に、電子）の高速走行性を利用するデバイスにあっては、圧電散乱（上記の「III-V族化合物半導体」、178頁参照）等の影響により電子の移動度特性の向上が阻害される欠点がある。

【0006】このため、サファイア等の六方晶基板に代替して、III-V族化合物半導体結晶或いはダイヤモンド構造型の珪素（シリコン）などの立方晶基板を用いてIII族窒化物半導体結晶を積層する試みもなされている（J. Electrochem. Soc.、120（12）（1973）、1783～1785頁参照）。このような従来技術の例にあっては、砒化ガリウム（ $GaAs$ ）やリン化ガリウム（ GaP ）などの閃亜鉛鉱型の立

10

20

30

40

50

方晶結晶が基板材料として利用されている（上記の文献 J. Electrochem. Soc., 参照）。

【0007】最近では、珪素（Si）単結晶基板上のリン化ガリウム（GaP）中間層に接合させて窒化ガリウム（GaN）が成膜されている（「Blue Laser and Light Emitting Diode」（Ohmsya, Ltd., 1996）、526～529頁参照）。また、Si基板の表面に設けた六方晶の窒化アルミニウム（AlN）緩衝層を介して、LED用途の積層構造体が構成されている（Appl. Phys. Lett., 72（4）（1998）、415～417頁参照）。この積層系にあっては、AlN緩衝層にGaN層が直接、接合される構成となっている。

【0008】更に、基板材料を含めて積層構造体全体を立方晶結晶から構築することを意図した技術も開示されている（①特開平2-275682号、②特開平2-288371号、及び③特開平2-288388号各公報明細書参照）。この従来技術にあっては、基板材料には、珪素（シリコン）、リン化ガリウム（GaP）あるいは炭化珪素（3C-SiC）が立方晶単結晶材料として提示されている（特開平2-275682号公報明細書参照）。これらの立方晶単結晶基板上には、立方晶のIII族窒化物半導体結晶層を成膜するために、閃亜鉛鉱型のリン化硼素（BP）からなる緩衝層を配備する技術も開示されている（特開平2-275682号公報明細書など参照）。

【0009】BPは、立方晶のIII族窒化物半導体結晶層の成育をもたらす緩衝層を構成するに優位な立方晶材料であると判断される。BP緩衝層とIII族窒化物半導体結晶層とのヘテロ接合を備えた積層構造体も開示されている（特開平2-275682号公報明細書）。しかしながら、リン化ガリウム（GaP）等の立方晶基板にBPを緩衝層として単純に成膜しただけでは、連続性のある結晶層を定常的に得られないのが実際である。例えば、Si基板上に硼素モノフォスファイド（boron monophosphide：BP）からなる緩衝層を構成する場合を実例として挙げる。Siの格子定数は5.431Åであり、BPの格子定数は4.538Åである（上記の「III-V族化合物半導体」、148頁参照）。従って、両者の格子のミスマッチ度は、Siを基準にして16.4%に達する。この大きなミスマッチのために、Si基板上に単に成育させたBP膜は、角錐状の成長島が散在する連続性の欠ける膜となるのが実状である（上記の「日本結晶成長学会誌」、第24巻、第2号（1997）、150頁参照）。この様な不連続なBP膜の表面上には、当然の事ながら、連続性のあるIII族窒化物半導体結晶層を成膜するのは困難である。

【0010】また、例えBPからなる緩衝層を単に配備しても、その上に積層された上層である例えばIII族窒化物半導体結晶層等は、必ずしも立方晶を主体として構

成されずとは限らないという上層の結晶形態の不統一に関する問題もある。例えば、Si単結晶基板上のBP結晶層に接合させて成膜したGaN膜は、立方晶と六方晶が混在したものとなるのが実際である（Inst. Phys. Conf. Ser., No. 129（Inst. of Phys.（IOP）Publishing Ltd.（London, 1993）, 157～162頁参照）。即ち、従来のBP緩衝層は、上層の結晶系の画一化を確実に果たすものとはなっていないのが現状である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】六方晶系の積層構造体に付随する問題点の回避を目的として、立方晶のIII族窒化物半導体結晶層から積層構造体を構築する従来の技術にも、上述の如く、克服すべき問題点がある。立方晶の単結晶基板上にリン化硼素（BP）等を緩衝層として用いて積層構造体を構築する技術に限れば、先ず、連続性を有するIII族窒化物半導体結晶などからなる上層を与えるに好適なBP緩衝層の構成要件が不明確である。

20 【0012】本発明では、連続性を有する立方晶のIII-V族化合物半導体結晶層の成長をもたらすためにBP系緩衝層が備えるべき要件を明示することを課題とする。特に、好適な構成要素を内部結晶組織から明らかにするものである。

【0013】また、リン化硼素（BP）は、格子定数を4.510Åとする立方晶のGaNとは格子のミスマッチ度も約0.6%と僅かである。しかし、格子定数を4.380Åとする立方晶の窒化アルミニウム（化学式：AlN）との格子ミスマッチ度は、BPを基準にして約3.6%となる。また、格子定数を4.980Åとする立方晶の窒化インジウム（化学式：InN）との格子のミスマッチ度は、BPを基準にして約9.7%に達する。従って、格子の不整合に起源する結晶欠陥の密度を小とするIII族窒化物半導体活性層を構成するためには、III族窒化物半導体活性層とBP系緩衝層との間に格子不整合性を緩和できるIII族窒化物半導体結晶層を挿入し、下地積層系を構成するのが得策となる。

40 【0014】そこで本発明では、III-V族化合物半導体単結晶基板の表面に設けた緩衝層に接合するIII族窒化物半導体結晶層を備えてなる積層構造体に於いて、従来の様にBP結晶層に直接、 $Al_A Ga_B N$ （ $0 \leq A$ 、 $B \leq 1$ 、 $A+B=1$ ）等のIII族窒化物半導体結晶層を接合させる積層系とは異なる系を提示する。そして、連続性のある立方晶の上層を与える構成の緩衝層と結晶欠陥密度の少ないIII族窒化物半導体活性層に対して良好な格子整合性をもたらすIII族窒化物半導体結晶層との接合構造からなる下地積層系を提供することも本発明の課題である。

【0015】

50 【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、上記し

た従来技術の問題点を背景としてなされたものであって、請求項 1 に記載の発明は、III-V 族化合物半導体単結晶基板と、該基板の表面に設けた緩衝層と、該緩衝層に接合する III 族窒化物半導体結晶層とを備えた積層構造体から構成される III 族窒化物半導体素子に於いて、III-V 族化合物半導体単結晶基板が砒化ガリウム（化学式： GaAs ）からなり、該基板の表面に設けられた緩衝層が、リン化硼素多量体結晶（ B_iP_j ： $i > 1, j \geq 1$ ）の含有率を 5% 以下とするリン化硼素（BP）系 III-V 族化合物半導体結晶から構成され、該緩衝層と接合をなす III 族窒化物半導体結晶層が、窒化リン化硼素 3 元混晶（ $\text{BP}_{1-x}\text{N}_x$ ： $0 < x < 1$ ）または窒化砒化硼素 3 元混晶（ $\text{BAS}_{1-y}\text{N}_y$ ： $0 < y < 1$ ）から構成されることを特徴とする III 族窒化物半導体素子を提供するものである。

【0016】本発明では更に、請求項 1 に記載の構成に加えて、 GaAs に良好な格子整合性を有し、低温緩衝層を構成するに都合の良い結晶材料を提供するものである。即ち、請求項 2 の発明は、上記緩衝層が、リン化硼素・インジウム混晶（ BuInwP ： $0 < U < 0.3$ 、 $2, U+W=1$ ）から構成されることを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】立方晶結晶には、酸化マグネシウム（化学式： MgO ）、酸化マンガン（化学式： MnO ）、酸化ニッケル（化学式： NiO ）や酸化コバルト（化学式： CoO ）等の岩塩構造型の酸化物がある。ペロブスカイト型のニオブ酸リチウム（化学式： LiNbO_3 ）やタンタル酸リチウム（化学式： LiTaO_3 ）などの酸化物結晶も立方晶である。 LiGaO_2 や LiAlO_2 なども立方晶結晶である。ニッケル（元素記号： Ni ）等の等軸立方格子の金属もある。本発明では、立方晶結晶として特に、閃亜鉛鉱構造型の III-V 族化合物半導体である砒化ガリウム（ GaAs ）単結晶から基板を構成する。導電性の GaAs は、オーミック（Ohmic）電極の配置に関する優位性から、LED や LD などの発光素子を構成する際の基板材料として好適である。FET 等の活性層と基板との電気的な絶縁を要する III 族窒化物半導体素子にあっては、高抵抗の半絶縁性の GaAs 単結晶を基板として利用できる。また、閃亜鉛鉱結晶型の GaAs は、【011】結晶方位に明瞭な劈開性を呈する。従って、例えば、 GaAs を基板とする LD にあっては、【011】面からなるレーザ光の共振面が容易に形成され得る利点がある。

【0018】本発明の BP 系緩衝層は、上記の GaAs 単結晶基板表面上に、従来のエピタキシャル成長法を利用して設ける。本発明に係わる緩衝層を成膜するには、液相エピタキシャル成長法（LPE 法）よりも気相成長法（VPE 法）が適する。三塩化硼素（ BCl_3 ）などの塩化物を原料とするハロゲン（halogen）VPE 法で本発明に係わる BP 系緩衝層を構成する場合、成

膜温度としては、 300°C 以上 600°C 以下の温度が適する。また本発明の緩衝層は、構成元素としてリン（元素記号： P ）を含むことから、特に有機金属熱分解気相成長法（MOCVD 法）も好適な成膜方法である。MOCVD 法で本発明の緩衝層を得る場合、 250°C 以上で 500°C 以下の範囲の温度での成膜が適する。好適な成膜温度の範囲は、成長方法や成長条件などによって変化するが、総じて 250°C から 600°C の範囲にある。

【0019】このような比較的低温で成膜した BP 系結晶層は、立方晶基板との接合界面近傍の領域が主に単結晶から構成され、その上方の領域は非晶質を主体として構成されるのが特徴である。緩衝層とする BP 系結晶層の成膜温度が大凡、 200°C 以下であると、ほぼ全体が非晶質体となる。約 650°C から 700°C を越える高温では、逆にほぼ全体が単結晶から構成されるものとなる。本発明の云う BP 系緩衝層の成膜に適する温度とは、略全体が単結晶或いは非晶質から構成される緩衝層が得られる温度ではなく、上記の様に、基板との接合界面から層厚方向に主たる構成要素を単結晶から非晶質へと変換してなる構成の緩衝層が帰結できる温度である。

【0020】本発明の BP 系低温緩衝層の構成を説明するために、図 1 に緩衝層の断面構造を模式的に示す。図 1 に例示するのは、砒化ガリウム（ GaAs ）単結晶基板 101 上に成膜したリン化硼素（BP）からなる低温緩衝層 102 の内部結晶組織である。図 1 において、低温緩衝層 102 内の基板 101 との接合界面 103 の近傍は、主に単結晶体（単結晶層或いは単結晶粒など）が配置された領域 104 となっている。その上方は、非晶質体を主体としてなる領域 105 である。接合界面近傍の領域を構成する単結晶層或いは単結晶体は、低温緩衝層表面上に成膜される結晶層を連続膜とするように作用する。特に、単結晶層が基板表面の略全面を被覆するが如く配置されてなる低温緩衝層は、上層として連続性のある結晶層を得るに格段の効果を奏する。層状単結晶の存在により 2 次元的な（平面的な）結晶層の成長が促進されるからである。単結晶体（層）を主体としてなる領域 104 の厚さ（図 1 に記号“d”で示す。）は、低温緩衝層 102 の全体の層厚（記号“D”で表す。）の約 $1/2$ 未満である。即ち、一般には、 $d < 0.5 \cdot D$ の関係にある。成膜温度が高い程、d は大となる傾向にある。非晶質体を主体としてなる領域 105 は、低温緩衝層の上層として堆積される結晶層の配向性を統一化する作用を有する。

【0021】また、本発明では、低温緩衝層を構成する結晶物質を量的関係をもって規制する。特に、本発明では、硼素（元素記号： B ）及びリン（元素記号： P ）各原子からなるリン化硼素（硼素モノフォスファイド： $\text{boron monophosphide}$ （BP））を主体として低温緩衝層を構成するものとする。BP の一変態結晶には、複数の硼素原子を含む、所謂、リン化硼素

多量体結晶 ($B_i P_j$: $i > 1, j \geq 1$) がある。リン化硼素多量体結晶の代表的なものには、硼素原子数 (i) を 6 若しくは 13 とする $B_6 P$ や $B_{13} P_2$ がある (Acta. Cryst., 14 (1961)、93 頁参照)。これらの多量体結晶は、菱面体 (rhombohedral) 結晶構造を有する六方晶 (hexagonal) 結晶である (J. Amer. Cer. Soc., 47 (1964)、44~47 頁参照)。従って、緩衝層内にこの様な六方晶の結晶体が多量に存在すると、これらの結晶体を成長核として六方晶の結晶形態を持つ成長層が育成され易い。このため、立方晶を主体とする成長層を得る本発明の趣旨には、不都合となる。*



従って、リン化硼素多量体結晶の含有量を低減するには、緩衝層の成膜温度を低温するのが有利となる。リン化硼素多量体結晶の含有量を安定して 5% 以下とするには、成膜温度の範囲を、前述の単結晶体と非晶質体とから構成される緩衝層を得るために適する成膜温度の範囲と同じ 250℃ 以上 600℃ 以下とするのがやはり好都合である。リン化硼素多量体結晶の含有量を 5% 以下とすることにより、立方晶を主体とする成長層が構成できる。

【0023】低温緩衝層を構成する結晶体、例えば、BP と $B_{13}P_2$ との量的関係は、X 線回折法で取得される特定の結晶面からの X 線回折強度の比較をもって測り知れる。BP と $B_{13}P_2$ の標準試料からの定量に好都合な特定の結晶面からの回折強度を予め知っておけば、BP と $B_{13}P_2$ とを分別定量するに便利となる。

【0024】本発明に則り、(1) 単結晶体と非晶質体とから構成され、且つ (2) $B_{13}P_2$ のようなリン化硼素多量体結晶の含有量を 5% 以下として構成される BP 系緩衝層上には、連続性に優れる、立方晶を主体として構成される成長層を接合させて積層することができる。

【0025】この優位性を活用して本発明では、BP 系緩衝層上に、窒化アルミニウム・ガリウム・インジウム混晶 ($Al_x Ga_y In_z N$: $0 \leq X, Y, Z \leq 1, X + Y + Z = 1$) と格子整合を果たすために都合良く作用する III 族窒化物半導体結晶層を接合させる。本発明では、緩衝層に接合させる III 族窒化物半導体結晶層を窒化リン化硼素 3 元混晶 ($BP_{1-x} N_x$: $0 < X < 1$) から構成する。または、窒化砒化硼素 3 元混晶 ($BA_{1-y} N_y$: $0 < Y < 1$) から構成する。BP_{1-x}N_x または BA_{1-y}N_y は、窒素組成比 (=X, Y) の如何に依って $Al_x Ga_y In_z N$ 混晶に格子整合できるからである。即ち、本発明では、上述の BP 系緩衝層と、 $Al_x Ga_y In_z N$ との格子整合が果たせる BP_{1-x}N_x または BA_{1-y}N_y との接合構造からなる下地積層系を提供する。

【0026】例えば、窒素組成比を 0.03 (3%) とする BP_{0.97}N_{0.03} からは、格子定数を 4.510 Å と

*立方晶の結晶体により占有される体積が 90% を越える立方晶を主体としてなる成長層を得るには、 $B_i P_j$ (一般には、 $i > 6$ で $j = 1$ または 2) 多量体結晶の含有率を 10% 以下とする。好ましくは 5% 以下とする。

【0022】リン化硼素多量体結晶 ($B_i P_j$) の含有量が低く抑制された BP 系緩衝層は、成膜温度を低く設定すれば得られる。成膜温度は、250℃ 以上で約 700℃ 以下が適する。BP は、高温環境下で次の化学反応式 (1) に従い $B_{13}P_2$ に変化する (J. Amer. Cer. Soc., 82 (1960)、1330~1332 頁参照)。

する立方晶の窒化ガリウム (GaN) に格子整合を果たす結晶層が構成できる。また、BP_{0.83}N_{0.17} からは、立方晶の窒化アルミニウム (AlN ; 格子定数 = 4.380 Å) と格子整合を果たす結晶層が構成できる。BA_{1-y}N_y は、比較的インジウム組成比の高い立方晶窒化インジウム系混晶と格子整合を果たすに優れた結晶層として利用できる。例えば、BA_{0.97}N_{0.03} は、インジウム組成比が 0.50 の立方晶 $Ga_{0.50}In_{0.50}N$ と格子整合をなす結晶層となる。

【0027】上記の BP_{1-x}N_x または BA_{1-y}N_y 結晶層は、本発明の構成による緩衝層に接合させて堆積されているため、連続性が付与され、立方晶を主体として構成できる上に、 $Al_x Ga_y In_z N$ に格子整合する。従って、本発明の接合構成からなる下地積層系の上には、格子の不整合性或いは膜の不連続性などに起因する結晶欠陥の密度が低減された $Al_x Ga_y In_z N$ 結晶層を積層することができる。

【0028】本発明では更に、III-V 族化合物半導体単結晶基板との良好な格子整合性をもたらし、かつ立方晶を主体とする連続性のある上層をもたらしために好都合な低温緩衝層の構成材料を提供できる。GaAs 単結晶については、BuIn_wP 混晶 ($0 < U < 1, U + W = 1$) に於いて硼素組成比 (=U) を 0.16 とする B_{0.16}In_{0.84}P から格子整合した緩衝層を構成できる。基板結晶との格子整合を果たす混晶の組成比は、ベガード (Vegard) の法則 (永井 治男他著、「III-V 族化合物混晶」(1993 年 7 月 30 日初版第 2 刷、(株)コロナ社発行)、27 頁参照) を適用して求められる。BuIn_wP 混晶から低温緩衝層を構成する場合、連続性のある上層を得るに許容される硼素組成比は、0.16 を基準にして大凡、±50% の範囲内である。好ましくは、0.16 ± 30% である。即ち、好ましい硼素組成比は、0.11 以上 0.21 以下の範囲にある。

【0029】基板との良好な格子整合性をもたらし低温緩衝層は、単一の結晶層から構成できる。また、組成比を相違する複数の結晶層を重ねさせて構成することも出

来る。例えば、歪超格子構造 (strained layer super lattice) を構成して重層構成の緩衝層となす手法がある。歪超格子構造から緩衝層を構成する場合、重層する n 個の結晶層の各組成比 (例えば、上記の $B_u I_n W_P$ 混晶の硼素組成比) は、基板を構成する結晶と同一の格子定数をもたらす上記の組成比を基準として、増減方向に等量の格子定数の変化を与える様に設計するのが好適である。例えば上記の $B_u I_n W_P$ 混晶から歪超格子構造の緩衝層を構成する場合、 $GaAs$ に格子整合を果たす硼素組成比である 0.16 を基準にして、組成比を増減方向に ± 0.08 (8%) ずつ変化させた、 $B_{0.08}I_{0.92}P$ と $B_{0.24}I_{0.76}P$ とを交互に重層した歪超格子構造の格子整合系緩衝層が構成できる。硼素組成比をそれぞれ 0.08 及び 0.24 とする 2 層の $BInP$ 結晶層からなる 2 層重層構造を 1 組とした超格子構造体の平均的な硼素組成比が 0.16 となるからである。歪超格子構造から緩衝層を構成する場合、同構造を構成する $B_u I_n W_P$ 混晶 ($0 < U < 1$, $U+W=1$) 層が取り得る硼素組成比 ($=U$) の最大の変動幅は、 ± 0.16 であることから、硼素組成比の取り得る範囲は、 $0 < U < 0.32$ となる。

【0030】この様な $GaAs$ 基板材料と格子整合する緩衝層は、格子不整合に起因する結晶欠陥密度の小さい、更に結晶品質に優れる $BP_{1-x}N_x$ または $BA_{s1-y}N_y$ 結晶層をもたらしに貢献する。結晶品質に優れる $BP_{1-x}N_x$ または $BA_{s1-y}N_y$ 結晶層上には、結晶性に優れる $Al_xGa_yIn_zN$ 結晶層が堆積できる。品質に優れる $Al_xGa_yIn_zN$ 結晶層からは、強度的に優れる発光をもたらすに都合の良い発光層や電子移動度に優れるチャネル層などの活性層が構成できる。これらの品質的に優れる活性層は、しいては、発光強度や雑音指数等の特性に優れる III 族窒化物半導体素子をもたらしに貢献する。

【0031】緩衝層を構成する結晶層、並びに緩衝層に接合させる $BP_{1-x}N_x$ または $BA_{s1-y}N_y$ 結晶層の層厚については、特に厳密な規定はない。数 μm 程度の比較的厚い結晶層も利用され得る。結晶層の厚さの上限は大凡、約 $10 \mu m$ 未満程度となる。立方晶の割合が体積比率にして大凡 90% を越える、立方晶を主体となる連続性を有する成長層を成膜するには、緩衝層は数 \AA 程度の単原子層でも差し支えない。

【0032】緩衝層に接合させる $BP_{1-x}N_x$ または $BA_{s1-y}N_y$ 結晶層は、緩衝層の場合と同じくハライド (halide) VPE 法 (ハロゲン VPE 法) や MOCVD 法などを利用して成膜できる。発光素子に用いる積層構造体のように、基板材料の裏面側にオーミック電極を敷設することを意図して導電性結晶を基板とする場合は、緩衝層並びに緩衝層に接合させる $BP_{1-x}N_x$ または $BA_{s1-y}N_y$ 結晶層を導電性層とするのが常套である。結晶層の導電性については特に規定はなく、例

ば、導電性基板の伝導形に鑑み決定できる。ドナー性不純物或いはアクセプター性不純物をドーピングした n 形伝導性或いは p 形伝導性を有する結晶層が、緩衝層並びに緩衝層に接合させる $BP_{1-x}N_x$ または $BA_{s1-y}N_y$ 結晶層として利用できる。 n 形導電性の結晶層は、例えば、珪素 (Si) や錫 (元素記号: Sn) などの第 IV 族不純物やセレン (元素記号: Se)、硫黄 (元素記号: S) 等の第 VI 族不純物をドーピングすれば得られる。また、 p 形の結晶層は、例えば、第 II 族不純物の亜鉛 (元素記号: Zn) やマグネシウム (元素記号: Mg) 或いは第 IV 族の炭素 (元素記号: C) をドーピングしても得られる。

【0033】

【作用】本発明の請求項 1 に記載の温度範囲で成膜された BP 系緩衝層は、上層を構成する結晶層を連続膜とする作用を有する。また、リン化硼素多量体結晶の含有量が低減された BP 系緩衝層は、上層を構成する結晶層を立方晶を主体としてなす作用を有する。

【0034】また、請求項 1 に記載の BP 系緩衝層に接合して設けられた BA_sN または BPn 混晶結晶層は、活性層を構成する $AlGaInN$ 結晶層との格子整合性をもたらし作用を有する。

【0035】また、請求項 2 の発明に記載の緩衝層は、 $GaAs$ 基板材料との格子整合性を良好なものとする作用を有する。

【0036】

【実施例】(第 1 の実施例) 以下、実施例をもって本発明を詳細に説明する。第 1 の実施例では、 n 形 $GaAs$ を基板とした積層構造体 1 から図 2 に示す発光素子 (LED) 3 を構成する例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0037】基板 101 は、珪素 (Si) をドーピング (doping) した n 形砒化ガリウム ($GaAs$) とした。アンドープ (undope) の n 形リン化硼素 (BP) からなる緩衝層 102 は、三塩化硼素 (BCl_3) / 三塩化リン (PCl_3) / 水素 (H_2) 系ハライド VPE 法により成膜した。 $GaAs$ 基板 101 との接合界面 103 の近傍領域を立方晶のリン化硼素 (BP) 単結晶 (層) を主体として構成される領域 104 とし、その上方を非晶質体を主体とする領域 105 から構成するために、成膜温度は $350^\circ C$ に設定した。全体の厚さ (以下、記号 "D" で表す) を約 20 ナノメートル (単位: nm) とする緩衝層 102 にあって、 BP 単結晶層を主体として構成される領域 104 の領域の厚さ (以下、記号 "d" で表す) は、約 3 nm とした。また、成膜温度を $350^\circ C$ とすることによって、緩衝層 102 に含有される $B_{13}P_2$ に代表されるリン化硼素多量体結晶の濃度を、緩衝層 102 の主体を構成する BP (boron monophosphide) の 2% 未満とした。

【0038】緩衝層102上には、上記のハロゲンVPE法を利用し、930℃でSiをドーピングしたn形BPo.₉₇No.₀₃からなる結晶層106を積層し、緩衝層102と接合させた。n形BPo.₉₇No.₀₃結晶層106の層厚は約0.2μmであり、キャリア濃度は約 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。

【0039】n形BPo.₉₇No.₀₃結晶層106上には、Siドーブn形窒化ガリウム(GaN)からなる下部クラッド層107(層厚(t)=1.5μm、キャリア濃度(n)= $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)、アンドープのn形窒化ガリウム・インジウム混晶(Ga_{0.88}In_{0.12}N)からなる発光層108(t=0.1μm、n= $2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)、及びマグネシウム(Mg)ドーブp形窒化アルミニウム・ガリウム混晶(Al_{0.10}Ga_{0.90}N)からなる上部クラッド層109(t=0.1μm、キャリア濃度(p)= $4.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)を順次積層して、pn接合型ダブルヘテロ構造の発光部2を構成した。立方晶のn形BPo.₉₇No.₀₃結晶層106上に堆積した発光部2を構成する各層107~109は、立方晶から構成した。また、発光層108を構成するGa_{0.88}In_{0.12}Nは、インジウム濃度を相違する複数の相(phase)からなる多相構造の結晶層とした。p形Al_{0.10}Ga_{0.90}N層109上には、Mgドーブp形GaN層(t=0.1μm、p= $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)をコンタクト(contact)層110として積層して、LED用途の積層構造体1とした。

【0040】積層構造体1の最表層をなすコンタクト層110上には、金(Au)蒸着膜から構成したp形のオーミック電極111を配置した。一方、n形のオーミック電極112は、n形GaAs基板101の裏面側に“べた”全面電極として設けた。その後、以上の積層構造体1をGaAs基板の互いに直交する[011]結晶方向に劈開し、一辺を約300μmとする正方形のチップ(chip)として、図2に示すIII族窒化物半導体LED3を構成した。GaAsが元来、[011]結晶方向に劈開性を有するために容易に且つチップング(欠け)も少なくチップとなせた。

【0041】LED3の上下に設けたオーミック電極111、112の間に順方向に動作電流を通過して、青色帯の発光を得た。順方向電流を20ミリアンペア(mA)に設定した際の発光の中心波長は約430nmであった。主たる発光スペクトルの半値幅は約20nmであり、単色性に優れる発光であることが示された。また、順方向電圧(所謂、Vf)は、20mA通電時に約2.8ボルト(V)となった。本実施例の構成によるLEDは、サファイアを基板とする従来の短波長LEDとは異なり、n側電極を敷設するために発光面の一部を切り欠く必要が無く、発光面積を広く維持できた。これを反映して、集光レンズを冠した樹脂モールド(mold)ランプの発光出力は、約1.2カンデラ(cd)と発光強

度に優れたLEDが提供されるものとなった。

【0042】(第2の実施例)本第2の実施例では、第1の実施例に記載の結晶層106を、n形BPo.₉₇No.₀₃から窒化砒化硼素混晶(BAs_{1-y}N_y:0<y<1)に変更して、図3に示す積層構造体4を構成した。立方晶のBAs_{1-y}N_yからなる結晶層106の窒素組成比(=Y)は、0.19(19%)に設定した。

【0043】図3において、緩衝層102を積層するまでの手順は、第1の実施例と同様である。緩衝層102に接合させる結晶層106は、上記のように窒化砒化硼素混晶(BAs_{1-y}N_y、但しY=0.19)に変更した。Siドーブn形BAs_{0.81}No._{0.19}結晶層106上には、BAs_{0.81}No._{0.19}(格子定数=4.557Å)と格子整合する立方晶を主体とするn形窒化ガリウム・インジウム混晶(Ga_{0.90}In_{0.10}N)からなる下部クラッド層107(t=0.5μm、n= $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)、亜鉛(Zn)及びSiをドーピングした立方晶を主体とするn形Ga_{0.82}In_{0.18}Nからなる発光層108、及びMgドーブp形GaNからなる上部クラッド層109を、順次積層してpn接合型ダブルヘテロ構造からなる発光部5とした。

【0044】立方晶を主体とするp形GaNからなる上部クラッド層109を最表層とする積層構造体4に、第1の実施例と同様のp形オーミック電極111、n形オーミック電極112を形成してLED6とした(図3参照)。LED6に動作電流を順方向に通過して、青色帯の発光を得た。順方向電流を20ミリアンペア(mA)に設定した際の発光の中心波長は約450nmであった。主たる発光スペクトルの半値幅は約40nmとなった。また、順方向電圧(所謂、Vf)は、20mA通電時に約2.6ボルト(V)となった。本実施例2の構成によるLED6は、サファイアを基板とする従来の短波長LEDとは異なり、n側電極を敷設するために発光面の一部を切り欠く必要が無く、発光面積を広く維持できたため、集光レンズを冠した樹脂モールド(mold)ランプの発光出力は、約1.0カンデラ(cd)と発光強度に優れたLEDが提供されるものとなった。

【0045】(第3の実施例)第3の実施例で作製した積層構造体を図4に示す。第3の実施例では、まず、トリメチル硼素((CH₃)₃B)を硼素(B)源、シクロペンタジエニルインジウム(I)(C₅H₅In(I))をインジウム(In)源、及びホスフィン(PH₃)をリン(P)源とする通常の常圧MOCVD法により、リン化硼素・インジウム混晶(BuInwP)からなる緩衝層102をZnドーブp形GaAs単結晶基板101上に設けた。緩衝層102には、硼素組成比を0.16とするZnドーブのp形Bo.₁₆In_{0.84}P混晶を用いた。GaAs基板101との接合界面103近傍の領域104を立方晶のBo.₁₆In_{0.84}Pからなる単結晶(層)を主体として構成し、その上部の領域105

をBとInとPからなる非晶質体を主体として構成するために、緩衝層102は420℃で成長した。また同時に、この成長温度は、 $B_{13}P_2$ 或いは B_6P のようなリン化硼素多量体結晶の含有量を緩衝層102の全体の5%未満とするために設定されたものである。全体の層厚(以下、記号“D”で記載)を約15nmとする緩衝層102にあって、上記の単結晶体(層)が主に占有する領域104の厚さ(以下、記号“d”で記載)は約1.5nmとした。即ち、 $d/D=0.10$ の関係とした。

【0046】上記の $B_{0.16}In_{0.84}P$ からなる緩衝層102の表面上には、Znをドーピングしたp形 $BP_{0.95}No_{0.05}$ 混晶層106($t=3.0\mu m$ 、 $p=2.5\times 10^{18}cm^{-3}$)を、アンモニア(NH_3)を窒素(N)源とする常圧MOCVD法により、930℃で成膜した。X線回折スペクトルから、同層106は立方晶を主体としてなる結晶であるのが示された。

【0047】p形 $BP_{0.95}No_{0.05}$ 混晶層106上には、同層106に一致する格子定数(=4.491Å)のMgドーブの立方晶を主体とするp形 $Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ 混晶層($t=0.1\mu m$ 、 $p=5.0\times 10^{17}cm^{-3}$)を下部クラッド層107として積層した。下部クラッド層107上には、立方晶を主体とするアンドーブのn形 $Ga_{0.90}In_{0.10}N$ 混晶層($t=9nm$ 、 $n\sim 5\times 10^{17}cm^{-3}$)を発光層108として積層した。発光層108上には、Siをドーピングした立方晶を主体とするn形GaN層($t=3.3\mu m$ 、 $2.3\times 10^{18}cm^{-3}$)を上部クラッド層109として積層して、pn接合型のダブルヘテロ構造からなる発光部8を擁する図4に示す如くのLED用途の積層構造体7を構築した。

【0048】上部クラッド層109の表面上にアルミニウム(Al)蒸着膜からなるn形オーミック電極112を形成した。p形GaAs基板101の裏面側には、金(Au)-Zn合金を真空蒸着してp形オーミック電極111を形成してLED9を構成した(図4参照)。オーミック電極111、112の間に、20ミリアンペア(mA)の順方向電流を流通した際の発光の中心波長は約460nmであった。主たる発光スペクトルの半値幅は約25nmとなった。また、順方向電圧(所謂、Vf)は、20mA通電時に約2.8ボルト(V)となった。本実施例の構成によるLED9は、サファイアを基板とする従来の短波長LEDとは異なり、p側電極を敷設するために発光面の一部を切り欠く必要が無く、発光面積を広く維持できたため、集光レンズを冠した樹脂モールド(mold)ランプの発光出力は、約1.4カンデラ(cd)と発光強度に優れたLEDが提供されるものとなった。

【0049】透過型電子顕微鏡(英略称:TEM)を利用した断面TEM技法により、発光部8の内部結晶構造を観察した。本実施例3の発光部8は、GaAs基板101と格子整合する $B_{0.16}In_{0.84}P$ から構成される緩

衝層102と、該緩衝層102と接合する、下部クラッド層107に格子整合する $BP_{0.95}No_{0.05}$ 混晶層106とからなる下地積層系上に積層したが故に、特に基板と緩衝層の界面103近傍の領域を起点として発光層領域に貫通する転位は明らかに少なく、結晶性に優れるIII族窒化物半導体結晶層から構成されるものとなった。本実施例3に係わる積層構造体9の発光部8において、断面TEM像に撮像された直線状の黒色コントラストを転位に因るものと単純に帰属して求められる転位密度は、約 10^3 から約 10^4cm^{-2} 程度となった。この密度は、従来のサファイア基板上に設けた格子不整合系の発光部内の転位密度が約 $10^{10}cm^{-2}$ 程度であるのに比べれば(Appl. Phys. Lett.、66(1995)、1249、参照)格段に減少しているものとなっていた。即ち、本発明の構成に依る緩衝層上には、転位等の結晶欠陥の少ない結晶性に優れる発光部が積層されるのが示された。

【0050】(第4の実施例)第4の実施例では、上記の第3の実施例に記載した $B_{0.16}In_{0.84}P$ 混晶の単一層からなる緩衝層102に代替して、Znドーブp形 $B_{0.01}In_{0.99}P$ 混晶からなる第1の結晶層113とZnドーブp形 $B_{0.31}In_{0.69}P$ 混晶からなる第2の結晶層114とを交互に積層してなした歪超格子構造の緩衝層102を構成した。本第4の実施例に係わる積層構造体10を図5に示す。歪超格子構造の緩衝層102をなす第1及び第2の結晶層113、114の硼素組成比は、それぞれGaAsに格子整合する硼素組成比である0.16を基準にして ± 0.15 の等量に増減した。組成を基準値より等量に増減させるのは、 $B_{0.01}In_{0.99}P$ 混晶からなる第1の結晶層113とZnドーブp形 $B_{0.31}In_{0.69}P$ 混晶からなる第2の結晶層114との組み合わせからなる2層重層構成に於ける平均組成を0.16とするためである。

【0051】上記の第1及び第2の結晶層113、114は、ともに第3の実施例に記載した常圧MOCVD法で成膜した。何れの結晶層113、114も、立方晶を主体として構成するため、また、 $B_{13}P_2$ に代表されるリン化硼素多量体結晶の含有量を3%未満となすために380℃で成膜した。尚、第1及び第2の結晶層113、114の層厚は、ともに約8nmに設定した。

【0052】歪超格子構造の緩衝層102上には、第3の実施例に記載の積層構造体と同一の構成を有する、p形 $BP_{0.95}No_{0.05}$ 混晶層106および下部クラッド層107、発光層108、上部クラッド層109からなる発光部11を重層させ、図5に示すLED用途の積層構造体10を構成した。積層構造体10の最表層を構成する上部クラッド層109の表面並びにp形GaAs基板101の裏面に第3の実施例と同様のオーミック電極111、112を設けLED12を構成した(図5参照)。透過型電子顕微鏡(英略称:TEM)を利用した断面T

EM技法による観察に依れば、本実施例の発光部11は、平均的な砷素組成比を0.16とするGaAs基板101と格子整合するBiInP混晶からなる歪超格子構造の緩衝層102上に、下部クラッド層107に格子整合するBPo.95No.05混晶層106を介して積層されているが故に、特に基板と緩衝層の界面103近傍の領域を起点として発光層領域に貫通する転位は明らかに少なく、結晶性に優れるIII族窒化物半導体結晶層から構成されるものとなった。断面TEM像に撮像された直線状の黒色コントラストを転位に因るものと単純に帰属して求められる転位密度は、約 10^3 から約 10^4 cm⁻²程度となった。

【0053】

【発明の効果】請求項1に記載の発明に依れば、導電性のGaAs基板上に設けたBP系低温緩衝層が連続性に優れる上層(III族窒化物半導体結晶層)をもたらす作用を利用して、立方晶を主体とする結晶欠陥密度の小さいIII族窒化物半導体結晶層からなる発光部が構成できる。このため、光学的にも電氣的にも特性に優れる短波長可視光を発するIII族窒化物半導体発光素子を提供する効果がある。

【0054】また、請求項1に記載の発明に係るBP系緩衝層とそれに接合させた連続性に優れるBPN混晶或いはBAsN混晶層とからなる下地積層系は、これらの混晶がクラッド層等を構成するAlGaInN結晶層と格子整合するために、良好な結晶性からなる発光部を構成するに効果を奏する。

【0055】特に、請求項2に記載の発明によれば、GaAs基板に格子整合する材料からなる低温緩衝層と、発光部を構成するIII族窒化物半導体結晶層と格子整合できる層とからなる下地積層系を提供できる。この下地積層系は、良好な結晶性からなる発光部を積層するために効果を奏し、発光特性に優れるIII族窒化物半導体発光素子を提供するに特に効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】砒化ガリウム(GaAs)基板上のリン化砷素(BP)からなる低温緩衝層の内部の結晶組織を説明す

るための模式図である。

【図2】第1の実施例に記載のLEDの構成を模式的に示す断面図である。

【図3】第2の実施例に記載のLEDの構成を模式的に示す断面図である。

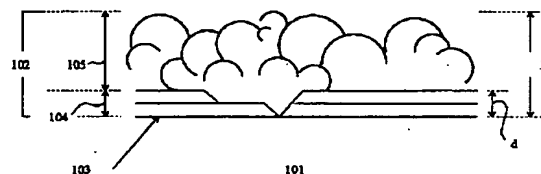
【図4】第3の実施例に記載のLEDの構成を模式的に示す断面図である。

【図5】第4の実施例に記載のLEDの構成を模式的に示す断面図である。

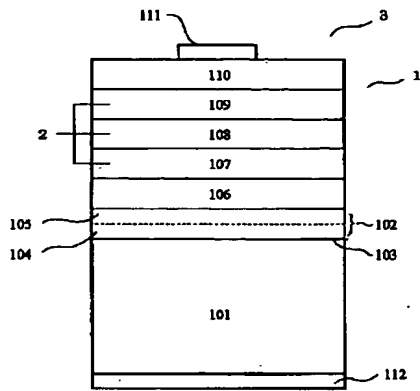
【符号の説明】

- 1 積層構造体
- 2 発光部
- 3 発光ダイオード(LED)
- 4 積層構造体
- 5 発光部
- 6 発光ダイオード(LED)
- 7 積層構造体
- 8 発光部
- 9 発光ダイオード(LED)
- 10 積層構造体
- 11 発光部
- 12 発光ダイオード(LED)
- 101 砒化ガリウム(GaAs)単結晶基板
- 102 低温緩衝層
- 103 GaAs基板と低温緩衝層との接合界面
- 104 単結晶体(層)を主体としてなる領域
- 105 非晶質体を主体としてなる領域
- 106 BPN混晶層またはBAsN混晶層
- 107 下部クラッド層
- 108 発光層
- 109 上部クラッド層
- 110 コンタクト層
- 111 p形オーミック電極
- 112 n形オーミック電極
- 113 超格子構造を構成する第1の結晶層
- 114 超格子構造を構成する第2の結晶層

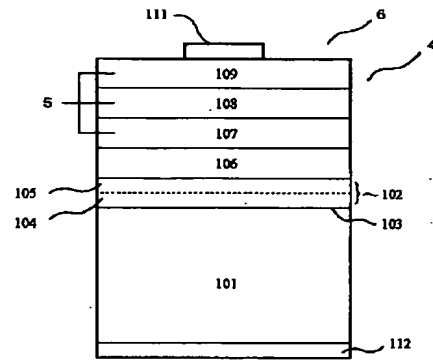
【図1】



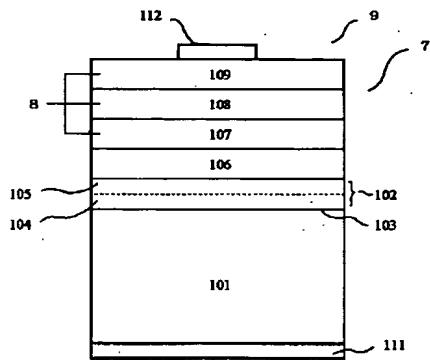
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

